

2/19/3

003695559

WPI Acc No: 1983-55541K/ 198323

XRAM Acc No: C83-054083

XRPX Acc No: N83-099966

Alkyl-aromatic polyimide(s) prodn. - by polycondensation of tetracarboxylic acid dianhydride and silylated aliphatic diamine

Patent Assignee: ALEKSEEVA S G (ALEK-I)

Inventor: VINOGRADOV S V; VYGODSKII Y A S

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 790725	B	19830209				198323 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2804848 A 19790727

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 790725	B	3		

Abstract (Basic): SU 790725 B

Alkylaromatic-polyimides with an increased mol mass and regulated micro-structure are synthesised by two-stage polycondensation of tetracarboxylic dianhydride with silylated aliphatic diamines (II) in an equimolar relation. These polymers when pressed or cast under pressure produce strong rpds. which retain their high electrical and mechanical properties under high temp. conditions. They are used in the electrical and radiotechnical industries. An example of (II) is N,N-bis-(trimethyl-silyl)- hexamethylene- diamine.

Homogenous and mixed alkylaromatic polyimides are prep'd. in two stages: first, at 0-25 deg. C tetracarboxylic- dianhydride is added to a soln. of silylated diamine and another diamine dissolved in dimethyl-formamide, dimethyl-acetamide; N-methyl-pyrrolidone; hexamethyl-phospho-triamide or another solvent. As the polyamido acid is formed in the soln. it is cyclised by the action, at 20-100 deg. C. of a mixt. of carboxylic acid anhydride or chloranhydride and bases e.g. amines, alkali metal formates or acetates or silazones or mixts. of tri:alkyl-halide-silanes of tertiary amines. Bul.3/23.1.83. (3pp)

Title Terms: ALKYL; AROMATIC; POLYIMIDE; PRODUCE; POLYCONDENSATION; TETRA; CARBOXYLIC; ACID; DI; ANHYDRIDE; SILYLATED; ALIPHATIC; DI; AMINE

Derwent Class: A26; X12

International Patent Class (Additional): C08G-073/10

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-J01; A06-A00A

Manual Codes (EPI/S-X): X12-E02B

Plasdoc Codes (KS): 0004 0016 0020 0034 0038 0202 0204 0205 0224 0040 0043
0046 0049 0052 0226 0230 1285 1479 1485 1487 1727 2043 2064 2152 2155
2172 2318 2441 2459 2545 2548 2585 2600 2629 2669 2737

Polymer Fragment Codes (PF):

001 013 02& 038 04& 05- 06- 09& 09- 10& 10- 106 141 15& 151 16& 163 168
17& 206 208 228 229 262 27- 273 293 316 331 344 346 355 357 431 44&
456 476 504 506 541 551 567 575 583 589 623 627 684 687 689 725

X

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 790725

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 27.07.79. (21) 2804848/23-05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.01.83. Бюллетень № 3

Дата опубликования описания 09.02.83

(51) М. Кл.

С 086 73/10

(53) УДК 678.
.675(088.8)

(72) Авторы
изобретения

С.Г.Алексеева, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, В.Д.Воробьев,
Р.Д.Кацарава, Е.И.Кисунько, В.В.Коршак, И.Я.Слоним,
П.М.Танунина и Я.Г.Урман

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

Изобретение относится к области синтеза полимеров, а именно, к синтезу алкилароматических полимеров. Эти полимеры перерабатываются прессованием, литьем под давлением и другими способами и дают прочные изделия, сохраняющие высокие механические и электрические характеристики в условиях высоких температур. Полимеры находят применение в электро- и радиотехнической промышленности.

Известен способ получения алкилароматических полимеров [1] реакцией диангидридов 3,3', 4,4' - дифенилоксидетракарабновой, 3,3', 4,4' - дифенилсульфонтетракарбоновой, пиromеллитовой и других тетракарбоновых кислот и диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин и других, двухстадийной поликонденсацией через промежуточное образование полиамидокислоты с ее последующей термической или химической циклизацией. Недостатком этого способа является то, что полимеры, полученные таким образом, имеют низкую молекулярную массу, что обусловлено побочной реакцией солеобразования между аминами и карбоксильными группами полиамидокислот. Из-за низкой молекулярной мас-

2
лучении полимеров этим способом из-за, происходящих при высоких температурах обменных реакций между аминогруппами и имидными циклами затруднено регулирование микроструктуры сополимеров, т. е. практически исключается создание блоксополимеров.

Известен также способ получения алкилароматических полимеров [2] на основе диангидридов тетракарбоновых кислот и алфатических диаминов, таких как гексаметилендиамин, октаметилендиамин и других, двухстадийной поликонденсацией через промежуточное образование полиамидокислоты с ее последующей термической или химической циклизацией. Недостатком этого способа является то, что полимеры, полученные таким образом, имеют низкую молекулярную массу, что обусловлено побочной реакцией солеобразования между аминами и карбоксильными группами полиамидокислот. Из-за низкой молекулярной мас-

сы такие полимиды характеризуются недостаточным уровнем прочности и термических свойств.

Целью данного изобретения является увеличение молекулярной массы полимида и регулирование микроструктуры конечного продукта.

Это достигается тем, что в реакции поликонденсации диангидрида тетракарбоновой кислоты используется силицированный алифатический диамин при эквимолярном соотношении исходных веществ.

В качестве силицированных алифатических диаминов применяют N, N' -бис(trimethylsilyl)-гексаметилендиамин, N, N' -бис(trimethylsilyl)-октаметилендиамин, N, N' -бис(trimethylsilyl)-декаметилендиамин, N^2N^4 -бис(trimethylsilyl)-DS-лизин, N, N' -бис(trimethylsilyl)- α -лизин, N, N' -бис(trimethylsilyl)- ω -цистин и др.

Гомо- и смешанные алкилароматические полимиды получают в две стадии путем прибавления при температуре 0-25°C диангидрида тетракарбоновой кислоты к раствору силицированного диамина и другого диамина в диметилформамиде, диметилацетамиде, N -метилпирролидоне, гексаметилфосфортриамиде и других растворителях с циклизацией образовавшейся полiamидокислоты, без ее предварительного выделения, при температуре 20-100°C в растворе под действием смеси ангидридов или хлорангидридов карбоновых кислот и оснований, например, третичных аминов, формиатов или ацетатов щелочных металлов, а также силикатов; смесей триалкилгалоидосилианов; третичных аминов.

Пример 1. К раствору 1,59 г (0,005 моля) этилового эфира N^{α}, N^{β} -бис(trimethylsilyl)-DS-лизина в гексаметилфосфортриамиде при постоянном перемешивании добавляют 1,09 г (0,005 моля) пиromеллитового диангидрида в твердом виде. Перемешивание продолжают в течение 6 ч. К образовавшемуся густому раствору добавляют 1,58 г (0,05 моля) пиридина и 2,04 г (0,02 моля) уксусного ангидрида и нагревают при 150°C в течение 1 ч. Реакционный раствор охлаждают до комнатной температуры и выливают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход 94% $\eta_{\text{пр.}} = 0,67 \text{ дL/g}$ (в ГМФА, $c=0,5 \text{ г/dL}$, $t = 25^\circ\text{C}$).

Пример 2. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приве-

денной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира N^{α}, N^{β} -бис(trimethylsilyl)-DS-лизина используют этиловый эфир N^{α}, N^{β} -бис(trimethylsilyl)- α -лизина. Выход 95%. $\eta_{\text{пр.}} = 0,72 \text{ дL/g}$ в ГМФА, $c = 0,5 \text{ г/dL}$, $t = 25^\circ\text{C}$.

Пример 3. Синтез полимера осуществляют аналогично методике, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо этилового эфира N^{α}, N^{β} -бис(trimethylsilyl)-DS-лизина используют диэтиловый эфир N, N' -бис(trimethylsilyl)- α -цистина. Выход полимера 95%, $\eta_{\text{пр.}} = 0,68 \text{ дL/g}$ в ГМФА, $c = 0,5 \text{ г/dL}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Пример 4. При постоянном перемешивании в 10,2 г N -метилпирролидона растворяют 0,87 г (0,0025 моля) 9,9би-(4-аминофенил)-флуорена и 0,65 г (0,0025 моля) N, N' -бис(trimethylsilyl)-гексаметилендиамина. В полученный раствор при $t = +5^\circ\text{C}$ вводят 1,55 г (0,005 моля) диангидрида 3,3' 4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты. При этой температуре перемешивают реакционную смесь до полного растворения диангидрида. Перемешивание продолжают 5 ч при комнатной температуре. К образовавшемуся густому раствору добавляют 2,04 г уксусного ангидрида и 1,36 г пиридина. Реакционный раствор перемешивают при комнатной температуре в течение 10 ч и осаждают в воду. Выпавший полимер отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат. Выход полимера количественный. $\eta_{\text{лог.}} = 0,62 \text{ дL/g}$ в тетрахлорэтане, $c = 0,5 \text{ г/dL}$, $t = 25^\circ\text{C}$. По данным ЯМР C^{13} -спектроскопии полученный сополимер имеет блочное строение.

Полученное изобретение позволяет путем использования силицированного алифатического диамина исключить побочную реакцию солеобразования, регулировать микроструктуру смешанных полимидов, т. е. дает возможность получать блок-ополимиды и соответствующие статистические сополимиды, что позволяет целенаправленно регулировать их тепло- и термостойкость, а также растворимость полимеров и обеспечивает получение высокомолекулярных полимидов - $\eta_{\text{лог.}} = 0,6-1,0 \text{ дL/g}$ (при $t = 25^\circ\text{C}$ и $c = 0,5 \text{ г/dL}$), в то время как для полимеров, синтезированных с использованием несилицированных диаминов $\eta_{\text{лог.}}$ не превышает 0,2-0,3 дL/g.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения алкилароматических полиямидов поликонденсацией диангидрида тетракарбоновой кислоты и алифатического 5-диамина, отличающегося тем, что, с целью увеличения молекулярной массы и регулирования микроструктуры конечного продукта, в качестве алифати-

ческого диамина используют силицированный алифатический диамин.

Источники информации,

- принятые во внимание при экспертизе
1. Авторское свидетельство СССР № 565045, кл. C 08 G 73/10, 1977.
 2. Английский патент № 898651, кл C 3 R, опублнк. 1962 (прототип).

Составитель Л. Платонова

Редактор Е. Зубиетова Техред Т. Маточки Корректор У. Пономаренко

Заказ 10778/7

Тираж 492

Подписьное

ВНИИПТИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)